

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-087190

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

(21)Application number : 09-245773

(71)Applicant : KANSAI COKE &amp; CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 10.09.1997

(72)Inventor : HIJIRIYAMA MITSUMASA  
YASUMARU JUNICHI

## (54) CARBON MATERIAL FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a carbon material in which the time-dependent drop rate of a capacitance is small and which is excellent in the long-term stability of the capacitance, by a constitution wherein the carbon material is obtained in such a way that a paper-based phenolic resin laminated board is broken into pieces, that a carbonization treatment is executed, and that an activation treatment is then executed by a vapor.

SOLUTION: A paper-based phenolic resin laminated board is broken into pieces in a proper size, a carbonization treatment is executed, an activation treatment is then executed by a vapor in an inert gas atmosphere, and a carbon material in which the time-dependent degradation of a capacitance is small is obtained. In addition, it is preferable that a temperature in the carbonization treatment is set at 800° C or higher because the activation treatment cannot be executed sufficiently when the temperature is too low. On the other hand, when a temperature in the activation treatment is too high, the capacitance becomes small, and it is preferable that the temperature is set at 1000° C or lower. As a result, it is possible to obtain the carbon material in which the time-dependent drop rate of the capacitance is very low when an electric double layer capacitor is formed of the carbon material and which is excellent in the long-term stability of the capacitance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 31.05.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-12330

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 30.06.2005

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-87190

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 G 9/058

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

3 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-245773

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 9 月 10 日

(71) 出願人 000156961

関西熱化学株式会社

兵庫県尼崎市大浜町 2 丁目 23 番地

(72) 発明者 聖山 光政

兵庫県尼崎市大浜町 1 - 1 関西熱化学株  
式会社研究開発センター内

(72) 発明者 安丸 純一

兵庫県尼崎市大浜町 1 - 1 関西熱化学株  
式会社研究開発センター内

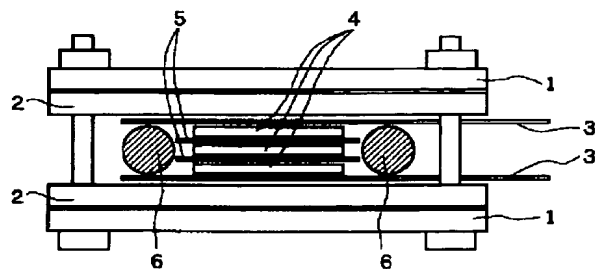
(74) 代理人 弁理士 小谷 悦司 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用炭素材

(57) 【要約】

【課題】 電気二重層キャパシタとした際の静電容量の経時的低下率が小さく、静電特性の長期的安定性に優れた炭素材を提供する。

【解決手段】 紙基材フェノール樹脂積層板を粉碎して炭化処理した後、水蒸気で賦活処理することにより得られた炭素材は、電気二重層キャパシタとした際の静電容量の経時的低下率が非常に小さい。尚、炭化処理は 500 ~ 900℃で行い、水蒸気賦活は 800 ~ 1000℃で行うことが推奨される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 紙基材フェノール樹脂積層板を粉碎して炭化処理した後、水蒸気で賦活処理して得た炭素材からなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材。

【請求項2】 500～900℃で炭化処理を行い、800～1000℃で水蒸気賦活を行う請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用炭素材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気二重層キャパシタ用炭素材に関し、詳細にはプリント配線板のドリル孔あけ加工用治具板として使用されている紙基材フェノール樹脂板を原料とする電気二重層キャパシタ用炭素材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 電気二重層キャパシタ用炭素材としては種々の活性炭原料が用いられており、例えば石油コークス、石炭、椰子殻、フェノール系樹脂等に炭化処理及び賦活処理を施した活性炭が用いられているが、本発明者らは、活性炭の原料として紙基材フェノール樹脂積層板を用い、これに炭化処理及びアルカリ賦活を施した炭素材を用いれば、電気二重層キャパシタとした際に、パルプやフェノール樹脂を夫々単独で用いる場合よりも静電容量が高く且つ内部抵抗が低いという優れた特性が得られることを見出し、先に出願した（特開平8-51045号公報：以下、先行技術という）。

【0003】 上記紙基材フェノール樹脂積層板とは、紙基材にフェノール樹脂を含浸させたプリプレグを複数枚積層して加熱加圧することにより一体化したものであり、プリント配線板のドリル穴あけ加工用治具として多量に使用されている。その理由は紙基材フェノール樹脂積層板を治具板として用いるとプリント配線板に対するドリルの食いつきが良く、高い孔精度が得られるからである。

【0004】 上記治具板は使用後に廃棄されることが一般的であったが、上記先行技術の開発により上記治具板が有効利用されることになり、しかも特性に優れた電気二重層キャパシタ用炭素材が安価で製造できる様になった。

【0005】 但し、上記先行技術により得られた炭素材を電気二重層キャパシタとして用いると、初期には非常に高い静電容量が得られるものの、時間の経過に従い、静電容量が低下し、その低下率が比較的大きいことから、長期的に使用する場合の静電容量の保証値は低めに設定せざるを得なかった。そこで静電容量の経時的低下率が小さく、長期にわたって静電特性の劣化の少ない炭素材の開発が要望されていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記事情に着目してなされたものであって、電気二重層キャパシタと

した際の静電容量の経時的低下率が小さく、静電特性の長期的安定性に優れた炭素材を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決した本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材とは、紙基材フェノール樹脂積層板を粉碎して炭化処理した後、水蒸気で賦活処理して得た炭素材からなることを要旨とするものであり、500～900℃で炭化処理を行い、800～1000℃で水蒸気賦活を行うことが推奨される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明者らは、紙基材フェノール樹脂積層板を活性炭原料として利用することを前提として、電気二重層キャパシタに用いた場合の特性の研究を更に重ねた。その結果、上記紙基材フェノール樹脂積層板を炭化処理した後、水蒸気賦活を施せば電気二重層キャパシタとした時の静電容量の低下率が小さい炭素材となることを見出し、本発明に想到した。

【0009】 即ち本発明では、紙基材フェノール樹脂積層板を適当な大きさに粉碎し、炭化処理を施した後、不活性ガス雰囲気下で水蒸気により賦活処理を行えば静電容量の経時的劣化の小さい炭素材を得ることができる。

【0010】 炭化処理時の温度は、低過ぎても高過ぎても大きな静電容量を得ることができないので、500～900℃とすることが好ましく、600～800℃であればより好ましい。

【0011】 賦活処理時の温度は、低過ぎると十分に賦活できないので800℃以上とすることが好ましく、850℃以上であればより好ましい。一方賦活温度が高過ぎると静電容量が小さくなってしまうので、1000℃以下とすることが好ましく、950℃以下であればより好ましい。賦活処理後は、常法に従い酸洗浄や脱水等の精製を行い、粉碎や造粒等の二次加工を行えば良い。

【0012】 紙基材フェノール樹脂積層板の紙基材としては、クラフト紙、リントー紙、再生紙等を用いればよい。フェノール樹脂としては、フェノール類（フェノール、クレゾール、アルキルフェノール等）、アルデヒド類（ホルマリン、パラホルムアルデヒド等）、可塑剤（桐油、脱水ヒマシ油、オイチシカ油、フェノール化油等）を配合した変性フェノール樹脂等が用いられる。アルデヒド類の配合量は、フェノール類1モルに対して1.2～1.8モル程度とすることが多い。

【0013】 フェノール樹脂を紙基材に含有させるにあたっては、フェノール樹脂の溶液を紙基材に塗布または含浸させればよいが、レジトールやプレポリマー等の反応中間物をパルプに混抄して抄紙する方法等を採用しても良い。

【0014】 加熱加圧による一体化は、通常は多段式油圧プレス機を用いて行われており、例えば温度130～170℃、圧力50～100kgf/cm<sup>2</sup>、時間40～12

0分程度の加熱加圧条件が採用されている。この熱プレスにより、紙基材にフェノール樹脂を含有させた複数枚のプリプレグを紙基材フェノール樹脂積層板とすることができる。

【0015】電気二重層キャパシタを作製するにあたっては公知の方法を採用すればよく、例えば (1)炭素材粉末、導電材料、バインダー及び溶媒を混合してペースト状の混合物を調整し、シート状に成形することにより電極材料となし、セパレータを介して上記電極材料2枚を重ね外装容器に収容し、この中に電解液を注入する方法や、(2)炭素材粉末と電解液の混合物を調製してペースト状となし、これをセパレータを介して重ねて外装容器に収容する方法や、(3)炭素材粉末に樹脂系粉末品（たとえばフェノール樹脂）を混合した後、熱処理して炭素成形体を作り、これに電解液を含浸させセパレータを介在させた状態で外装容器に収容する方法等を用いれば良い。

【0016】紙基材フェノール樹脂積層板は、先に述べた様にプリント配線板用のドリル穴あけ加工用治具板として多量に使用されているが、本発明においてはその使用済み品を炭素材の原料として用いることができるので、産業廃棄物を有効利用することができ、コスト的にも有利である。

【0017】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定するものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

#### 【0018】

【実施例】紙基材としてはクラフト紙（坪量200g/m<sup>2</sup>）を用い、フェノール樹脂としてはレゾール樹脂からなるフェノール樹脂ワニスを調製し、塗布樹脂量が紙基材70部に対し30部となるように紙基材に塗布し含浸させ、約160℃で乾燥してプリプレグを作製した。多数枚のプリプレグを積層し、両側をステンレス鋼製の鏡面板で挟み、更にその両外側にクッション材を重ね、多段式油圧プレス機の熱盤間にセットした。この状態で、温度140℃、圧力70kgf/cm<sup>2</sup>、時間90分の条件で熱プレスした後、解板、耳切りを行って、寸法1020mm×1020mmで厚さ1.5mmの紙基材フェノール樹脂積層板を得た。

【0019】上記紙基材フェノール樹脂積層板を、約2.5mm角に粉碎した後、不活性ガス雰囲気において700℃で4時間の炭化処理を施した後、ロータリーキルン装置を用い下記の条件にて水蒸気賦活処理を行い、本発明例の活性炭（No. 1）を作製した。

#### 【賦活条件】

試料仕込み量：500g

水：500g/時間

窒素：12リットル/分

賦活温度：900℃

賦活時間：180分

【0020】また上記紙基材フェノール樹脂積層板にかえて椰子殻チャーを用いたこと以外は本発明例と同じ条件にて比較例の活性炭（No. 2）を作製した。更に水蒸気賦活にかえてアルカリ賦活（賦活温度：800℃、KOHと炭素材の重量比1.7）を行ったこと以外は、本発明例と同様にして従来例の活性炭（No. 3）を作製した。

【0021】得られた活性炭（No. 1～3）の夫々について、以下の方法により電極材料とし、更に二重層キャパシタを作製し、初期の静電容量を測定した後、70℃の恒温槽に入れて1000時間及び2000時間経過した後の静電容量を測定した。

【0022】①上記活性炭を十分に酸洗浄して灰分を除去した後、10～15μm（平均粒子径）に粉碎し、130℃で一晩乾燥した。

【0023】②上記活性炭4g（80wt%）、PTFE粉末0.5g（10wt%）及びカーボンブラック（10wt%）を仕込み、乾燥状態のままペースト状態になるまで2時間以上混練し、次いでミニブレンダーで粉碎した後、500μmのステンレス鋼製ふるいを用いて試料の粒度を揃えた。

【0024】③直径1インチの金型を用い、プレス後の厚みが0.5mmになるように上記試料の仕込み量を調節し、500kg/cm<sup>2</sup>の圧力で成型して電極材料を得た。

【0025】④上記電極材料を200℃で5時間以上真空乾燥した後、グローブボックス内で有機電解液（テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレーートのプロピレンカーボネイト溶液、濃度1mol/リットル）を真空含浸させた。次にグローブボックス内で図1に示す電気二重層キャパシタのセルを組み立てた。図1において、1はステンレス鋼製板、2はポリテトラフルオロエチレン板、3はアルミニウム製集電板、4は電極、5はセパレータ、6はシリコン製Oリングを夫々示す。尚、セパレータとセパレータの間の電極は、充電に必要な電解液を十分に供給するために設けたものである。また上記セルを組み立てるにあたってグローブボックス内で手締めした後50kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけた状態で更に増締めした。

【0026】⑤20mAの定電流で2.8Vの電圧まで充電し、その後2.8Vでの定電流充電に切り換えた後、充電開始1時間後に10mAの定電流放電を行った。

【0027】⑥静電容量は、放電時のエネルギー量から $W = CV^2 / 2$ （W：エネルギー量、C：静電容量、V：電圧）の式より算出した。静電容量の測定結果は活性炭の物性と共に表1に示す。

#### 【0028】

【表1】

No	試料	賦活方法	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	酸性 表面官能基 ( $\text{meq/g}$ )	初期の 静電容量 ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	1000時間経過後		2000時間経過後	
						静電容量 ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	容量低下 率 (%)	静電容量 ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	容量低下 率 (%)
1	フェノール樹脂積層板	水蒸気賦活	1650	0.02	15.0	13.8	9	12.3	18
2	椰子殻チャー	水蒸気賦活	1840	0.36	14.4	11.5	20	8.9	38
3	フェノール樹脂積層板	アルカリ賦活	1760	1.05	20.5	13.3	35	6.7	67

【0029】フェノール樹脂積層板使用済み品を水蒸気賦活した本発明例（No. 1）は、椰子殻チャーを水蒸気賦活した比較例（No. 2）より初期の静電容量が高く、1000時間及び2000時間経過後の容量低下率も小さい。またアルカリ賦活した従来例（No. 3）と比較すると、初期の静電容量は従来例より低いものの、1000時間電圧を印加した後の静電容量は従来例よりも大きくなり、更に2000時間電圧を印加した後の静電容量の差は顕著となり、本発明例は静電容量の低下率が非常に小さいことが分かる。

【0030】尚、フェノール樹脂積層板使用済み品を水蒸気賦活した本発明例の静電容量の低下率が非常に小さい理由は、表1に示す様に酸性表面官能基が少ないからであろうと考えられる。

【0031】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されているので、電気二重層キャパシタとした際の静電容量の経時的低下率が非常に小さく、静電特性の長期的安定性に優れた炭素材が提供できることとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の静電容量を測定した際の電気二重層キャパシタのセル構造を示す概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 ステンレス鋼製板
- 2 ポリテトラフルオロエチレン板
- 3 アルミニウム製集電板
- 4 電極
- 5 セパレータ
- 6 シリコン製Oリング

【図1】

